

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C11D 3/00, 3/16, 3/18, 3/32</p>		A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/36063</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Juni 2000 (22.06.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09403</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 2. Dezember 1999 (02.12.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 57 204.2 11. Dezember 1998 (11.12.98) DE</p> <p>(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67, D-40589 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder: GASSENMEIER, Thomas, Otto; Mannheimer Weg 16, D-40229 Düsseldorf (DE). MILLHOFF, Jürgen; Schützenstr. 62, D-40211 Düsseldorf (DE). LIPHARD, Maria; Hülsebergstr. 19, D-45279 Essen (DE). ARTIGA GONZALEZ, Rene-Andres; Einsteinstr. 5, D-40589 Düsseldorf (DE). HAMMELSTEIN, Stefan; Ellystr. 23, D-40591 Düsseldorf (DE). KRAUS, Ingrid; Ellerkirchstr. 8, D-40229 Düsseldorf (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CZ, HU, JP, KR, PL, SK, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Titel: AQUEOUS FOAM CONTROL EMULSION</p> <p>(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE SCHAUMREGULATOREMULSION</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The aim of the invention is to develop a liquid formulation of a foam control system containing silicone and/or paraffin and bis-fatty acid amide which can be handled with a low-viscosity and at low temperatures and which has the lowest possible proportion of constituents not contributing to its foam control capacity. To this end, the inventive foam control system essentially comprises an aqueous foam control emulsion containing 16 wt. % to 70 wt. % of a paraffin wax and/or silicone oil-based active foam control agent, 2 wt. % to 15 wt. % non-ionic and/or anionic emulsifier and not more than 80 wt. % water. The foam control emulsion is preferably used for producing particulate foam control granulates for use in detergents.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Eine flüssige Formulierung eines Silikon und/oder Paraffin und Bisfettsäureamid enthaltenden Schaumregulatorsystems war zu entwickeln, die niedrigviskos und bei niedrigen Temperaturen handhabbar ist und einen möglichst geringen Anteil an nicht zur Schaumregulatorleistung beitragenden Inhaltsstoffen aufweist. Dies gelang im wesentlichen durch eine wässrige Schaumregulatoremulsion, enthaltend 16 Gew.-% bis 70 Gew.-% Schaumregulatorwirkstoff auf Paraffinwachs- und/oder Silikonölbasis, 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator sowie nicht mehr als 80 Gew.-% Wasser. Die Schaumregulatoremulsion wird vorzugsweise zur Herstellung teilchenförmiger Schaumregulatorgranulate für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosemien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	MN	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MR	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MW	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MX	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	NE	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NL	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NO	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NZ	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	PL	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PT	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	RO	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RU	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	SD	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SE	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SG	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia		Singapur		
EE	Estland						

Wässrige Schaumregulatoremulsion

Die Erfindung betrifft ein Schaumregulatorsystem auf der Basis von Paraffin und/oder Silikon, das in Form einer wässrigen Emulsion vorliegt, seine Verwendung zur Herstellung teilchenförmiger Schaumregulierungsmittel sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Die schaumregulierende Wirkung von Kombinationen aus Paraffinen mit Bisfettsäureamiden in wässrigen tensidhaltigen Systemen ist bekannt. So beschreibt zum Beispiel die europäische Patentschrift EP 0 309 931 B1 zur Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignete teilchenförmige Schaumregulierungsmittel, die aus einem wasserlöslichen tensidfreien Trägermaterial und einem daran adsorbierten siloxanfreien Entschäumergemisch aus 5-60 Gew.-% Weich- und/oder Hartparaffin, 20-90 Gew.-% mikrokristallinem Paraffinwachs mit bestimmtem Schmelzbereich und 5-20 Gew.-% eines von C_{2,7}-Diaminen und C₁₂₋₂₂-Fettsäuren abgeleiteten Diamids in feinverteilter Form. Die Herstellung solcher teilchenförmiger Schaumregulierungsmittel erfolgt mittels Sprühtrocknung einer wässrigen Aufschlämmung, welche das Trägermaterial und das Entschäumergemisch enthält. Die Entschäumerleistung des Entschäumergemisches wird als unzureichend angegeben, wenn man es auf ein teilchenförmiges Waschmittel aufsprüht.

Die Verwendung schaumregulierender homogener Gemische aus nichtionischem Tensid und einem Schaumregulatorsystem, das Paraffinwachs und Bisfettsäureamide enthält, zur Verbesserung der Herstellbarkeit und der Produkteigenschaften extrudierter Wasch- und Reinigungsmittel ist aus der internationalen Patentanmeldung WO 96/26258 bekannt.

Gegenstand der deutschen Offenlegungsschrift DE 23 38 468 ist ein Waschmittel mit einem Gehalt an einem Silikonentschäumer, der gegen Wechselwirkungen mit den

Waschmittelbestandteilen geschützt ist. Zu seiner Herstellung werden wäßrige Schmelzen, die den Silikonentschäumer sowie eine Trägersubstanz, zum Beispiel Polyglykol, enthalten, zunächst sprühgetrocknet und die erhaltenen Partikel in einem fluidisierten Bett eines festen, wasserlöslichen Hüllmaterials mit einem Überzug versehen. Als Überzugsmaterial können übliche in Waschmitteln verwendete Salze, insbesondere Tripolyphosphat oder Carboxymethylcellulose verwendet werden. Ein solches mehrstufiges Herstellungsverfahren ist vergleichsweise technisch aufwendig.

Die deutsche Offenlegungsschrift DE 31 28 631 beschreibt die Herstellung von schaumgedämpften Waschmitteln mit einem Gehalt an Silikonentschäumern, die mikroverkapselt sind. Dabei wird das Silikon in einer wäßrigen Lösung eines filmbildenden Polymeren dispergiert und die Dispersion - getrennt von den übrigen in Wasser gelösten beziehungsweise dispergierten Waschmittelbestandteilen - über eine besondere Leitung der Sprühgetrocknungsanlage zugeführt. Die Vereinigung der beiden Teilströme erfolgt im Bereich der Sprühdüse. Als filmbildende Polymere kommen zum Beispiel Celluloseether, Stärkeether oder synthetische wasserlösliche Polymere sowie deren Gemische in Frage. Die Bildung der Mikrokapseln erfolgt spontan in der Sprühdüse oder durch vorheriges Ausfällen durch Zugabe von Elektrolytsalzen zur Silikondispersion. Das beschriebene Verfahren ist zwangsläufig an die Herstellung sprühgetrockneter Waschmittel gebunden. Eine Übertragung auf anderweitig, zum Beispiel durch Granulierung hergestellte Wasch- und Reinigungsmittel oder auch auf andere Einsatzgebiete, ist bei dieser Arbeitsweise nicht möglich.

Die europäische Patentanmeldung EP 097 867 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung mikroverkapselter Entschäumeröle durch Mischen einer Silikonemulsion mit einer wäßrigen Lösung von Carboxymethylcellulose und Ausfällen der Mikrokapseln durch Zusatz von Elektrolyten, insbesondere mehrwertiger Salze oder organischer Lösungsmittel. Es bereitet erhebliche Schwierigkeiten, die für eine ausreichende Schaumdämpfung erforderlichen geringen Mengen an Silikon-Mikrokapseln in einer vergleichsweise großen Waschpulvermenge homogen zu verteilen.

Die deutsche Offenlegungsschrift DE 34 36 194 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines schüttfähigen Entschäumergranulats durch Sprühtrocknen einer wässrigen, filmbildende Polymere enthaltenden Entschäumerdispersion. Zwecks Herstellung eines Granulates der Zusammensetzung 1 bis 10 Gew.-% wasserunlöslicher Entschäumerwirkstoff, 0,2 bis 2 Gew.-% eines Gemisches aus Natriumcarboxymethylcellulose und Methylcellulose im Gewichtsverhältnis 80 : 20 bis 40 : 60, 70 bis 90 Gew.-% an anorganischen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Trägersalzen, Rest Wasser, lässt man eine 0,5 bis 8 Gew.-% des Celluloseethergemisches enthaltende wässrige Lösung bei einer Temperatur von 15 bis 60 °C so lange quellen, bis die Viskosität der Lösung mindestens 75 % der Viskosität beträgt, die bei vollständiger Quellung der Celluloseether-Lösung gemessen wird, worauf man in dieser Lösung den Entschäumerwirkstoff dispergiert und nach Zusatz der Trägersalze und gegebenenfalls Wasser die homogenisierte Dispersion sprühtrocknet. Als Entschäumerwirkstoffe werden Organopolysiloxane, Paraffine sowie Gemische aus Organopolysiloxanen und Paraffinen eingesetzt. Der Entschäumerwirkstoffgehalt beträgt 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-%. Das Trägersalz besteht vorzugsweise aus einem Gemisch von Natriumsilikat, Natriumtripolyphosphat und Natriumsulfat.

Aus der europäischen Patentschrift EP 0 337 523 B1 ist ein Verfahren zur Herstellung pulvelförmiger Waschmittel bekannt, die mindestens 5 Gew.-% anionisches Tensid, 20-80 Gew.-% Alumosilikat und in Wasser sowie anionischen und nichtionischen Tensiden im wesentlichen unlösliches Paraffinwachs enthalten, welches das Mitversprühen oder nachträgliche Aufsprühen des Paraffins auf das vorgefertigte Waschmittelteilchen als wesentlichen Verfahrensschritt umfasst. Das Paraffinwachs kann dabei auch in Form einer Mischung mit nichtionischen Tensiden eingesetzt werden.

Die in dem letztgenannten Dokument offenbarte Variante des Aufsprühens des Paraffins auf ein vorgefertigtes pulvelförmiges Waschmittel lässt sich nur unter Schwierigkeiten anwenden, wenn man das Paraffinwachs nicht alleine, sondern in Kombination mit einem bekanntlich seine Schaumregulatorwirkung verstärkenden Bisfettsäureamid einsetzen will. Derartige Bisfettsäureamide sind in der Regel bei Raumtemperatur fest und weisen

einen relativ hohen Schmelzpunkt auf, so daß man sie beziehungsweise ihre Kombination mit dem Paraffin nur bei erhöhter Temperatur von beispielsweise etwa 140 °C in flüssiger und versprühbarer Form handhaben kann. Bei Unterschreitung dieser Temperatur droht die Verstopfung der verwendeten Rohrleitungen und Düsen durch die Verfestigung des Bisfettsäureamids. Weiterhin nachteilig ist, daß es durch derartig hohe Temperaturen des Aufsprühmaterials zu unerwünschten Wechselwirkungen mit thermisch empfindlichen Bestandteilen des Waschmittels kommen kann. Zudem ist eine gleichmäßige Verteilung des Schaumregulatorsystems im Waschmittel gefährdet, wenn es als hoherhitztes Aufsprühmaterial nach dem Auftreffen auf das Waschmittelpulver rasch abkühlt.

Das mit der vorliegenden Erfindung gelöste Problem bestand hauptsächlich darin, eine flüssige Formulierung eines Silikonöl und/oder Paraffin und Bisfettsäureamid enthaltenden Schaumregulatorsystems zu entwickeln, die niedrigviskos und bei niedrigen Temperaturen handhabbar ist und einen möglichst geringen Anteil an nicht zur Schaumregulatorleistung beitragenden Inhaltsstoffen aufweist. Außerdem darf sowohl bei der Herstellung und der Lagerung wie auch bei der eventuellen Weiterverarbeitung der flüssigen Zusammensetzung zu teilchenförmigen Produkten nur eine möglichst geringe Abnahme der Entschäumerleistung auftreten.

Gegenstand der Erfindung, mit der diese Aufgabe gelöst wird, ist eine wässrige Schaumregulatoremulsion, die 16 Gew.-% bis 70 Gew.-% Schaumregulatorwirkstoff auf Paraffinwachs- und/oder Silikonölbasis, 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator sowie nicht mehr als 80 Gew.-% Wasser enthält. Unter einer Paraffinwachsbasis wird dabei insbesondere eine Kombination aus Paraffinwachs und Bisfettsäureamid verstanden. Vorzugsweise enthält eine erfindungsgemäße Schaumregulatoremulsion 15 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% Paraffinwachs oder einer Mischung aus Paraffinwachs und Silikonöl, 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 8 Gew.-% sich von C₂-,Diaminen und C₁₂₋₂₂-Fettsäuren ableitendem Bisfettsäureamid, 2 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator sowie nicht

mehr als 80 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% Wasser.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Verwendung von derartigen Emulsionen zur Schaumregulierung wässriger, zum Schäumen neigender Systeme, insbesondere von Wasch- und Reinigungsmittelflotten, und ihre Verwendung zur Herstellung teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel durch Aufsprühen auf granulare Teilchen, die alle oder zumindest einige der bei Raumtemperatur festen Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittelinhaltstoffe enthalten.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Schaumregulatorgranulate durch Aufsprühen der genannten wässrigen Emulsion auf ein festes Trägermaterial, woran sich gegebenenfalls ein Trocknungsschritt anschließt, oder durch Sprühtrocknen einer wässrigen Aufschlämmung, die erhalten wird durch Vermischen der Schaumregulatoremulsion mit festem Trägermaterial und gegebenenfalls Wasser.

Eine erfindungsgemäße Paraffinwachs enthaltende Schaumregulatoremulsion wird vorzugsweise durch Aufschmelzen des Paraffinwachses und des Bisfettsäureamides in Gegenwart des Emulgators, gegebenenfalls Abkühlen der Schmelze auf höchstens ca. 100 °C und Einröhren in Wasser hergestellt. Falls Mischungen aus nichtionischem Emulgator und anionischem Emulgator eingesetzt werden, ist es dabei bevorzugt, den nichtionischen Emulgator wie beschrieben in die Schmelze aus Paraffinwachs und Bisfettsäureamid einzuarbeiten und den anionischen Emulgator nicht der Schmelze, sondern vor dem Einröhren der Schmelze dem Wasser zuzusetzen. Wenn man Paraffinwachs und Bisfettsäureamid in geschmolzener, nicht abgekühlter Form einsetzt, ist es bevorzugt, kaltes Wasser mit einer höchstens Raumtemperatur entsprechenden Temperatur zu verwenden. Falls die Schmelze vor dem Einröhren in Wasser auf eine Temperatur von höchstens ca. 100 °C abgekühlt wird, ist es bevorzugt, Wasser mit einer Temperatur von ca. 50 °C bis 80 °C einzusetzen. Übliche Rührvorrichtungen sind normalerweise ausreichend, um die gleichmäßige Verteilung aller Komponenten zu erzielen und somit die erfindungsgemäße wässrige Emulsion zu erzeugen; der Einsatz von Hochgeschwindig-

keitsmischern oder Homogenisatoren (zum Beispiel Ultra Turrax®) ist in der Regel nicht erforderlich. Die zusätzliche Einarbeitung von Silikonöl ist an jeder Stelle dieses Verfahrens möglich. Falls Schaumregulatoremulsionen hergestellt werden sollen, die Silikonöl als alleinigen Schaumregulatorwirkstoff oder in im Vergleich zur Menge des Paraffinwachses höherer Menge enthalten, vermischt man vorzugsweise zuerst das Silikonöl mit dem nichtionischen und/oder anionischen Emulgator, gibt unter Rühren einen Teil der Wassermenge so zu, daß eine Emulsion vom Typ Wasser in Silikon entsteht, gibt so lange weiteres Wasser zu, bis es zu einer Inversion der Emulsion kommt, röhrt intensiv und gibt anschließend unter Rühren das restliche Wasser zu. Die so erhältliche Emulsion kann gegebenenfalls teilweise multiplen Charakter aufweisen, das heißt in der äußeren Wasserphase können sich auch Tröpfchen der ursprünglichen Kernenulsion vom Typ Wasser in Silikon befinden.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Schaumregulatoremulsionen sind stabil und weisen bei 60 °C vorzugsweise Viskositäten unterhalb von 2500 mPa.s, insbesondere im Bereich von 100 mPa.s bis 500 mPa.s, gemessen beispielsweise mit einem Brookfield-Rotationsviskosimeter, Spindel Nr. 2, 5 Umdrehungen pro Minute, auf.

Die erfindungsgemäß in Frage kommenden Paraffinwachse sind im allgemeinen komplexe Stoffgemische ohne scharfen Schmelzpunkt. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise ihren Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" 87 (1962), 420, beschrieben, und/oder ihren Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Wachs durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Erfindungsgemäß sind sowohl bei Raumtemperatur vollständig flüssige Paraffine, das heißt solche mit einem Erstarrungspunkt unter 25 °C, als auch bei Raumtemperatur feste Paraffine brauchbar. Vorzugsweise ist das Paraffinwachs bei Raumtemperatur fest und liegt bei 100 °C in vollständig flüssiger Form vor. Eingesetzt werden können beispielsweise die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 309 931 bekannten Paraffinwachsgemische aus beispielsweise 26 Gew.-% bis 49 Gew.-% mikrokristallinem Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 62 °C bis 90 °C, 20 Gew.-% bis 49 Gew.-% Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 42 °C bis

56 °C und 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Weichparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 35 °C bis 40 °C. Vorzugsweise werden Paraffine beziehungsweise Paraffingemische verwendet, die im Bereich von 30 °C bis 90 °C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. Bei den erfundungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt der Flüssiganteil bei 40 °C möglichst hoch, ohne bei dieser Temperatur schon 100 % zu betragen. Bevorzugte Paraffinwachsgemische weisen bei 40 °C einen Flüssiganteil von mindestens 50 Gew.-%, insbesondere von 55 Gew.-% bis 80 Gew.-%, und bei 60 °C einen Flüssiganteil von mindestens 90 Gew.-% auf. Die Temperatur, bei der ein Flüssiganteil von 100 Gew.-% des Paraffinwachses erreicht wird, liegt bei besonders bevorzugten Paraffinwachsgemischen noch unter 85 °C, insbesondere bei 75 °C bis 82 °C. Außerdem ist darauf zu achten, daß die Paraffine möglichst keine flüchtigen Anteile enthalten. Bevorzugte Paraffinwachse enthalten weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% bei 110 °C und Normaldruck verdampfbare Anteile. Erfundungsgemäß brauchbare Paraffinwachse können beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Lunaflex® der Firma Fuller sowie Deawax® der DEA Mineralöl AG bezogen werden. Anstelle des Paraffinwachses können auch schaumregulierendes Silikonöl oder Gemische aus Paraffinwachs mit schaumregulierendem Silikonöl eingesetzt werden. Die Bezugnahme auf Silikonöl bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung immer auch dessen Abmischung mit feinteiligen Füllstoffen, beispielsweise hydrophilem oder hydrophobem Siliciumdioxid, sogenannter hochdisperser Kieselsäure. Dabei ist pyrogenes oder gefälltes, insbesondere hydrophobiertes Siliciumdioxid mit einer Oberfläche von mindestens 50 m²/g besonders bevorzugt, wie es beispielsweise unter den Bezeichnungen Aerosil® oder Sipernat® im Handel erhältlich ist. In einer Ausführungsform der Erfindung ist Silikonöl, beispielsweise Polydimethylsiloxan, in Mischungen aus Paraffinwachs und Silikonöl vorzugsweise in solchen Mengen enthalten, daß die daraus hergestellte Schaumregulatoremulsion einen Gehalt an Silikonöl im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% aufweist. In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung enthält die Schaumregulatoremulsion eine Mischung aus Silikonöl und Paraffinwachs im Gewichtsverhältnis 2:1 bis 1:100, insbesondere 1:1 bis 1:10. Eine besonders bevorzugte

Schaumregulatoremulsion enthält 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 35 Gew.-% Silikonöl und 50 Gew.-% bis 80 Gew.-% Wasser.

Falls die erfindungsgemäße Schaumregulatoremulsion Paraffinwachs enthält, wird eine zweite wesentliche Komponente des Entschäumersystems aus Bisfettsäureamiden gebildet. Geeignet sind Bisamide, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkylendiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, p-Phenylendiamin und Toluylendiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylendiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bis-myristoyl-ethylendiamin, Bis-palmitoyl-ethylendiamin, Bis-stearoyl-ethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethylendiamins.

Unter nichtionischen Emulgatoren, die in erfindungsgemäßen Emulsionen zum Einsatz kommen können, werden insbesondere die Alkoxylate, vorzugsweise die Ethoxylate und/oder Propoxylate von Alkoholen, Alkylaminen, vicinalen Diolen, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureamiden, die Alkylgruppen mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, besitzen, verstanden. Der mittlere Alkoxylierungsgrad dieser Verbindungen beträgt dabei in der Regel von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Auch Produkte, die durch Alkoxylierung von Fettsäurealkylestern mit 1 bis 4 C-Atomen im Esterteil nach dem Verfahren der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 herstellbar sind, kommen in Frage. Zu den in Frage kommenden Alkoholalkoxylaten gehören die Ethoxylate und/oder Propoxylate von linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere zur Herstellung verwendbarer Alkoxylate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die Ethoxylate primärer Alkohole mit linearen Dodecyl-, Tetra-

decyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Auch der Einsatz entsprechender Alkoxylate von ein- oder mehrfach ungesättigten Fettalkoholen, zu denen beispielsweise Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Gadoleylalkohol und Erucaalkohol gehört, ist möglich. Auch Ester beziehungsweise Partialester von Carbonsäuren entsprechender C-Kettenlänge mit Polyolen wie Glycerin oder Oligoglycerin können eingesetzt werden. Bevorzugte anionische Emulgatoren sind Alkalosalze der Alkylbenzolsulfonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen in der Alkylgruppe, insbesondere Natriumdodecylbenzolsulfonat. Zusätzlich zu derartigen Emulgatoren können geringe Mengen, gegebenenfalls bis zu 4 Gew.-%, anionischer und/oder nichtionischer Celluloseether wie Carboxymethylcellulose und/oder Hydroxyethylcellulose, enthalten sein.

Wesentlich ist, daß man eine homogene Mischung aus Schaumregulatorsystem und insbesondere nichtionischem Emulgator einsetzt. Diese kann man vorteilhaft in einfacher Weise durch Aufschmelzen des bei Raumtemperatur festen Bisamids in Gegenwart des Paraffins und des Emulgators, zweckmäßigerweise unter Röhren beziehungsweise Homogenisieren, erreichen. Falls das Bisamid nicht in Substanz, sondern vorkonfektioniert in Abmischung mit dem Paraffin eingesetzt wird, ist ein Erhitzen über den Schmelzpunkt des Bisamids hinaus in der Regel nicht erforderlich, da sich bereits bei niedrigeren Temperaturen in der Regel eine Lösung des Bisamids im Paraffin bildet. Anschließend an die vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 60 °C bis 150 °C, insbesondere 80 °C bis 150 °C vorgenommene Bildung des Gemisches aus Entschäumersystem und Emulgator wird dieses, gegebenenfalls nach Abkühlen, mit dem Wasser vermischt, wobei dem Wasser zuvor ein insbesondere anionischer Emulgator zugesetzt worden sein kann. In diesem Fall beträgt die Konzentration an anionischem Emulgator in Wasser vorzugsweise 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%.

Das so erhältliche Schaumregulatorsystem ist bei Raumtemperatur lagerstabil und kann als solches durch einfaches Zumischen zu den übrigen Komponenten des Mittels in flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Auch zur Schaumregulierung beziehungsweise Entlüftung insbesondere wässriger Flüssigwaschmittel bei deren

Herstellung und/oder Abfüllung kann die erfindungsgemäße Schaumregulatoremulsion verwendet werden. Bevorzugt ist allerdings, die gut fließfähige Emulsion auf einen festen und/oder in fester Form konfektionierten Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteil, beispielsweise auf anorganische Builderpartikel, aufzubringen, wodurch die Einarbeitung der Schaumregulatorwirkstoffe in teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel in einfacher Weise ermöglicht wird.

Falls das gesamte teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel mit der Entschäumeremulsion beaufschlagt werden soll, bringt man vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,25 Gew.-% bis 3 Gew.-% an Entschäumeremulsion auf die Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittelteilchen auf. Falls man ein sogenanntes Schaumregulatorgranulat herstellen will, das heißt die Schaumregulatorwirkstoffe nicht auf das gesamte Waschmittel, sondern auf einen Teil der darin üblicherweise enthaltenen festen Komponenten (die im folgenden als Trägermaterialien bezeichnet werden) aufbringt und dieses Schaumregulatorgranulat anschließend den übrigen festen Komponenten des Wasch- oder Reinigungsmittels zumischt, bringt man vorzugsweise 3 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 45 Gew.-% an Entschäumeremulsion auf. Nach dem Aufsprühen der wäßrigen Entschäumeremulsion kann ein Trocknungsschritt, beispielweise unter Verwendung üblicher Wirbelschichttrockner, angeschlossen werden, oder man bringt die Entschäumeremulsion unter gleichzeitiger Trocknung, zum Beispiel ebenfalls in einer Wirbelschicht, auf. Falls man die Konfektionierung in Teilchenform mit Hilfe der Sprühtrocknung einer wäßrigen Aufschlämmung, welche die Entschäumeremulsion und die festen Waschmittelinhaltsstoffe beziehungsweise Trägermaterialien enthält, durchführen will, gelten die voranstehend angegebenen Mengenbereiche entsprechend.

Zu den festen und/oder in fester Form konfektionierten Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteilen, auf die beziehungsweise auf mindestens eines aus denen die erfindungsgemäße Emulsion zur Herstellung teilchenförmiger Produkte aufgebracht wird, gehören übliche durch Sprühtrocknung wäßriger Aufschlämmungen ihrer Inhaltsstoffe hergestellte Pulver, feste Bleichmittel, in fester Form konfektionierte Bleichaktivatoren,

nicht durch konventionelles Sprühtrocknen hergestellte Aniontensidcompounds gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 93/04162 mit einem Gehalt von über 80 Gew.-%, insbesondere über 90 Gew.-% an Alkylsulfat mit Alkylkettenlängen im Bereich von C₁₂ bis C₁₈, wobei der Rest im wesentlichen aus anorganischen Salzen und Wasser besteht, pulverförmige Polycarboxylat-Cobuilder, beispielsweise Alkalicitrat, feste anorganische Buildermaterialien, wie Zeolith-A, Zeolith-P und kristalline Schichtsilikate, und sonstige anorganische Salze wie Alkalisulfat, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat und Alkalisilikat sowie deren Mischungen. Vorzugsweise weist das Trägermaterial eine Kombination aus Alkalihydrogencarbonat und Alkalicarbonat auf, wobei deren Gewichtsverhältnis vorzugsweise 99:1 bis 10:90, insbesondere 95:5 bis 50:50, beträgt. Bevorzugtes Alkalimetall ist dabei Natrium.

Ein in einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetztes und mit der Schaumregulatoremulsion zu beaufschlagendes Sprühtrocknungsprodukt enthält vorzugsweise 25 Gew.-% bis 65 Gew.-%, insbesondere 30 Gew.-% bis 60 Gew.-% anorganischen Builder und 7,5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Aniontensid, insbesondere synthetisches Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonat-typ. Der Rest auf 100 Gew.-% besteht aus üblichen Inhaltsstoffen sprühgetrockneter Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere Wasser, das vorzugsweise in Mengen bis zu 20 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 18 Gew.-%, organischem Cobuilder, der vorzugsweise in Mengen bis zu 8 Gew.-%, insbesondere von 3 Gew.-% bis 6,5 Gew.-%, Verfärbungsinhibitoren, die vorzugsweise in für die Herstellung von Waschmitteln vorgesehenen Sprühtrocknungsprodukten in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 1,5 Gew.-% bis 3 Gew.-%, und anorganischen wasserlöslichen Salzen, beispielsweise Alkalisulfaten und/oder -carbonaten, die vorzugsweise in Mengen bis zu 20 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% enthalten sind.

Zu den weiteren Waschmittelinhaltsstoffen, die als Trägermaterial bei der teilchenförmigen Konfektionierung der Schaumregulatoremulsion eingesetzt werden können, gehören feste Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, beispielsweise Alkalipercarbonate oder Alkaliperborate, die als sogenannte Monohydrate oder Tetrahydrate vorliegen

können, pulvelförmig konfektionierte Bleichaktivatoren, beispielsweise ein nach dem Verfahren des europäischen Patentes EP 0 037 026 hergestelltes Tetraacetylethylen-diamin-Granulat, in fester Form konfektionierte, hoch-aktivsubstanzhaltige Anion-tensidcompounds, beispielsweise ein nach dem Verfahren der internationalen Patentanmeldung WO 93/04162 hergestelltes Alkylsulfatcompound, in granularer Form vorliegende Enzyme, beispielsweise ein nach dem Verfahren der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 hergestelltes Enzymextrudat oder ein nach dem Verfahren der deutschen Patentanmeldung DE 43 29 463 hergestelltes Mehrenzymgranulat und/oder ein pulvelförmig, beispielsweise nach dem Verfahren der deutschen Patentanmeldung DE 44 08 360, konfektionierter Soil release-Wirkstoff.

In einer bevorzugten Variante des Verfahrens zur Herstellung teilchenförmiger Schaumregulatorgranulate führt man im wesentlichen wie in der internationalen Patentanmeldung WO 98/09701 beschrieben in einem Granulationsmischer eine Aufbaugranulation derart durch, daß man eine Menge von 50 bis 100 Gewichtsteilen, insbesondere 60 bis 85 Gewichtsteilen an anorganischem Trägersalz, vorzugsweise enthaltend Alkalisulfat, Alkalicarbonat und/oder Alkalihydrogencarbonat, gegebenfalls mit einer Menge von bis zu 5 Gewichtsteilen, insbesondere 1 bis 3 Gewichtsteilen eines anionischen und/oder nichtionischen Celluloseethers intensiv mischt, unter weiterem Granulieren eine Menge von 1 bis 10 Gewichtsteilen, insbesondere 2 bis 8 Gewichtsteilen wässriger Alkalisilikat- und/oder polymerer Polycarboxylat-Lösung zugibt, und daraufhin 10 Gewichtsteile der gegebenenfalls auf eine Temperatur im Bereich von 70 °C bis 180 °C erwärmten Schaumregulatoremulsion zusetzt.

Beispiele

Beispiel 1

Aus den in der nachfolgenden Tabelle mit ihren Mengen angegebenen Bestandteilen wurden wässrige Emulsionen E1, E2, E3 und E4 hergestellt. Dabei ging man so vor, daß man das Paraffinwachs (beziehungsweise das Gemisch aus Paraffinwachs und Silikonöl) und das Bistearylsäureethylendiamid zusammen mit dem Emulgator I beziehungsweise II durch Erwärmen auf eine Temperatur von etwa 150 °C schmolz und in kaltes Wasser (E1 und E4) beziehungsweise eine wässrige Lösung des Emulgators III (E2 und E3) einführte.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Schaumregulatoremulsionen [Gew.-%]

Mittel	E1	E2	E3	E4
Paraffinwachs ^{a)}	44	44	40	41
Silikonöl	-	-	4,5	3,5
Bistearylsäureethylendiamid	6	6	6	6
Emulgator I ^{b)}	5	5	5	-
Emulgator II ^{c)}	-	4	-	7,5
Emulgator III ^{d)}	-	4	5,5	-
Wasser	auf 100			

- a) Erstarrungspunkt nach DIN ISO 2207 45 °C, Flüssiganteil bei 40 °C ca. 66 Gew.-%, bei 60 °C ca. 96 % (Lunaflex®, Hersteller DEA)
- b) 3-fach ethoxylierter C_{12/14}-Fettalkohol, Hersteller Cognis Deutschland GmbH
- c) 2:1-Gemisch aus 7-fach ethoxyliertem C_{12/16}-Fettalkohol, Hersteller Cognis Deutschland GmbH, und Triglycerindiisostearat, Hersteller Cognis Deutschland GmbH
- d) Na-Dodecylbenzolsulfonat

Die so erhaltenen Schaumregulatoremulsionen wurden in Anlehnung an das in WO 98/09701 beschriebene Verfahren in Mengen von 30 Gew.-% auf ein anorganisches teilchenförmiges Trägermaterial aufgebracht. Die so erhaltenen Schaumregulatorgranulate wurden in einer Menge von jeweils 1 Gew.-% zu einem entschäumerfreien teilchenförmigen Waschmittel zugesetzt, was bei Waschtemperaturen von 40 °C, 60 °C und 90 °C eine Entschäumerleistung ergab, die nicht hinter derjenigen bei Einsatz auf konventionelle Art hergestellter Entschäumergranulate zurückstand.

Beispiel 2

Die in der nachfolgenden Tabelle in ihren Mengen angegebenen Bestandteile an Silikonöl und Emulgator wurden bei Raumtemperatur miteinander verrührt, bis eine homogene, hochviskose Paste entstand. Eine kleine Menge Wasser wurde unter intensivem Rühren zugegeben. Es entstand eine Emulsion vom Typ Wasser/Silikon. Bei der weiteren Zugabe von Wasser bis zu einem etwa mengengleichen Anteil bezogen auf die Mischung aus Silikonöl und Emulgator kam es zur Inversion der Emulsion. Diese wurde für etwa 5 Minuten intensiv gerührt. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 10 Minuten unter ständigem Rühren das restliche Wasser zugegeben.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Schaumregulatoremulsionen [Gew.-%]

Mittel	E5
Silikonöl	25
Emulgator IV ^{e)}	2,5
Emulgator V ^{f)}	1,25
Wasser	auf 100

- e) Poly(12-hydroxystearinsäure)polyglycerinester (Dehymuls® PGPH, Hersteller Cognis Deutschland GmbH)
- f) Na-C₁₂₋₁₈-Alkylsulfat

Patentansprüche

1. Wässrige Schaumregulatoremulsion, enthaltend 16 Gew.-% bis 70 Gew.-% Schaumregulatorwirkstoff auf Paraffinwachs- und/oder Silikonölbasis, 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator sowie nicht mehr als 80 Gew.-% Wasser.
2. Wässrige Schaumregulatoremulsion nach Anspruch 1, enthaltend 15 Gew.-% bis 60 Gew.-% Paraffinwachs oder einer Mischung aus Paraffinwachs und Silikonöl, 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% sich von C_{2-7} -Diaminen und C_{12-22} -Fettsäuren ableitendem Bisfettsäureamid, 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator sowie nicht mehr als 80 Gew.-% Wasser.
3. Wässrige Schaumregulatoremulsion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% Paraffinwachs oder einer Mischung aus Paraffinwachs und Silikonöl enthält.
4. Wässrige Schaumregulatoremulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Mischung aus Silikonöl und Paraffinwachs im Gewichtsverhältnis 2:1 bis 1:100, insbesondere 1:1 bis 1:10, enthält.
5. Wässrige Schaumregulatoremulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Paraffinwachs bei Raumtemperatur fest ist und bei 100 °C in vollständig flüssiger Form vorliegt.
6. Wässrige Schaumregulatoremulsion nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Paraffinwachs bei 40 °C einen Flüssiganteil von mindestens 50 Gew.-%, insbesondere von 55 Gew.-% bis 80 Gew.-%, und bei 60 °C einen Flüssiganteil von mindestens 90 Gew.-% aufweist.

7. Wässrige Schaumregulatoremulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie 3 Gew.-% bis 8 Gew.-% sich von C_{2,7}-Diaminen und C₁₂₋₂₂-Fettsäuren ableitendem Bisfettsäureamid enthält.
8. Wässrige Schaumregulatoremulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 35 Gew.-% Silikonöl und 50 Gew.-% bis 80 Gew.-% Wasser enthält.
9. Wässrige Schaumregulatoremulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Gehalt an Silikonöl im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% aufweist.
10. Wässrige Schaumregulatoremulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% nichtionischen und/oder anionischen Emulgator enthält.
11. Wässrige Schaumregulatoremulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der nichtionische Emulgator unter den Alkoxyaten, insbesondere den Ethoxylaten und/oder Propoxylaten von Alkoholen, Alkylaminen, vicinalen Diolen und/oder Carbonsäureamiden, die Alkylgruppen mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, besitzen, und deren mittlerer Alkoxylierungsgrad von 1 bis 10, insbesondere 2 bis 5 beträgt, ausgewählt wird.
12. Wässrige Schaumregulatoremulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der anionische Emulgator ein Alkalosalz der Alkylbenzolsulfonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen in der Alkylgruppe ist.
13. Wässrige Schaumregulatoremulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie nicht mehr als 60 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% Wasser enthält.

14. Wäßrige Schaumregulatoremulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei bei 60 °C eine Viskosität unterhalb von 2500 mPa.s, insbesondere im Bereich von 100 mPa.s bis 500 mPa.s aufweist.
15. Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen paraffinwachsisierten Schaumregulatoremulsion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man Paraffinwachs und Bisfettsäureamid in Gegenwart des Emulgators durch Erwärmen auf Temperaturen im Bereich von 60 °C bis 150 °C, insbesondere 80 °C bis 100 °C aufschmilzt, die Schmelze gegebenenfalls auf höchstens ca. 100 °C abkühlt und in Wasser einführt.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich zu einem nichtionischen Emulgator einen anionischen Emulgator einsetzt und den anionischen Emulgator nicht der Schmelze, sondern vor dem Einführen der Schmelze dem Wasser zusetzt.
17. Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen silikonölbasierten Schaumregulatoremulsion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man das Silikonöl mit dem nichtionischen und/oder anionischen Emulgator vermischt, einen Teil der Wassermenge unter Rühren so zugibt, daß eine Emulsion vom Typ Wasser in Silikon entsteht, so lange weiteres Wasser zugibt, bis es zu einer Inversion der Emulsion kommt, intensiv röhrt und anschließend unter Rühren das restliche Wasser zugibt.
18. Verwendung einer wäßrigen Schaumregulatoremulsion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 oder erhältlich nach einem der Ansprüche 15 bis 17 zur Schaumregulierung wäßriger, zum Schäumen neigender Systeme, insbesondere von Wasch- und Reinigungsmittelflotten.
19. Verwendung einer wäßrigen Schaumregulatoremulsion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 oder erhältlich nach einem der Ansprüche 15 bis 17 zur

Schaumregulierung beziehungsweise Entlüftung insbesondere wäßriger Flüssigwaschmittel bei deren Herstellung und/oder Abfüllung.

20. Verwendung einer wäßrigen Schaumregulatoremulsion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 oder erhältlich nach einem der Ansprüche 15 bis 17 zur Herstellung teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel durch Aufsprühen auf granulare Teilchen, die alle oder zumindest einige der bei Raumtemperatur festen Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittelinhaltstoffe enthalten.
21. Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Schaumregulatorgranulate durch Aufsprühen einer wäßrigen Schaumregulatoremulsion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 oder erhältlich nach einem der Ansprüche 15 bis 17 auf ein festes Trägermaterial, woran sich gegebenenfalls ein Trocknungsschritt anschließt.
22. Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Schaumregulatorgranulate durch Sprüh-trocknen einer wäßrigen Aufschlämmung, die erhalten wird durch Vermischen einer wäßrigen Schaumregulatoremulsion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 oder erhältlich nach einem der Ansprüche 15 bis 17 mit festem Trägermaterial und gegebenenfalls Wasser.
23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial eine Kombination aus Alkalihydrogencarbonat und Alkalicarbonat aufweist, wobei deren Gewichtsverhältnis vorzugsweise 99:1 bis 10:90, insbesondere 95:5 bis 50:50, beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/09403

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D3/00 C11D3/16 C11D3/18 C11D3/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 646 618 A (WACKER CHEMIE GMBH) 5 April 1995 (1995-04-05) column 5, line 34-column 6, line 46; column 8, line 41-column 9, line 2; example 1,5; claim 1	1,8,11, 13,18
A	DE 32 42 202 A (SANDOZ AG) 1 June 1983 (1983-06-01) claims 1-3, 14-20; page 7, paragraph 4- page 8, paragraph 2; page 13, paragraph 1- page 17, paragraph 2; page 19, paragraph 1- page 20, paragraph 3; example 42	1-23
X	—	1-3,5-7, 15
A	—	1-23
	—/—	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 April 2000

Date of mailing of the international search report

02/05/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ainscow, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 99/09403

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 42 43 272 A (HENKEL KGAA) 23 June 1994 (1994-06-23) page 5, lines 46-55; page 6, line 5- page 8, line 60; claims 1-4	1,11,17, 18
A		1-23
X	DE 35 05 742 A (SANDOZ AG) 12 September 1985 (1985-09-12) page 10, paragraph 2; claims 1-3; examples 1-3	1,2
X	WO 98 00216 A (RHONE POULENC INC) 8 January 1998 (1998-01-08) claim 6; example 1	1,8,11, 13,18
X	US 5 080 828 A (TERAE NOBUYUKI) 14 January 1992 (1992-01-14) examples 1-8	1,8,11, 13,18
X	EP 0 812 608 A (BAYER AG) 17 December 1997 (1997-12-17) examples 1-16	1
X	EP 0 097 867 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 11 January 1984 (1984-01-11) cited in the application example 1	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l. Application No

PCT/EP 99/09403

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0646618 A	05-04-1995	DE 4328917 A		02-03-1995
		AT 146500 T		15-01-1997
		BR 9403341 A		11-04-1995
		CA 2129911 A		28-02-1995
		CN 1106844 A		16-08-1995
		CZ 9402070 A		15-03-1995
		DE 59401324 D		30-01-1997
		ES 2095116 T		01-02-1997
		HU 69319 A		28-09-1995
		JP 2591912 B		19-03-1997
		JP 7097455 A		11-04-1995
		PL 304803 A		06-03-1995
		US 5712343 A		27-01-1998
DE 3242202 A	01-06-1983	BR 8206812 A		04-10-1983
		CH 665743 A		15-06-1988
		FR 2516807 A		27-05-1983
		GB 2112767 A, B		27-07-1983
		HK 98585 A		13-12-1985
		IT 1189426 B		04-02-1988
		JP 1705664 C		27-10-1992
		JP 3069562 B		01-11-1991
		JP 58137408 A		15-08-1983
		MY 13388 A		31-12-1988
		ZA 8208697 A		27-06-1984
DE 4243272 A	23-06-1994	WO 9414877 A		07-07-1994
DE 3505742 A	12-09-1985	CH 673190 A, B		28-02-1990
		FR 2560527 A		06-09-1985
		GB 2155004 A, B		18-09-1985
		IT 1199953 B		05-01-1989
		JP 1864322 C		08-08-1994
		JP 5073441 B		14-10-1993
		JP 60209213 A		21-10-1985
		ZA 8501586 A		26-11-1986
WO 9800216 A	08-01-1998	AU 3270097 A		21-01-1998
US 5080828 A	14-01-1992	JP 1301757 A		05-12-1989
		JP 2115652 C		06-12-1996
		JP 7107134 B		15-11-1995
EP 0812608 A	17-12-1997	DE 19623409 C		12-02-1998
		JP 10071302 A		17-03-1998
EP 0097867 A	11-01-1984	DE 3224135 A		29-12-1983

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09403

A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C11D3/00 C11D3/16 C11D3/18 C11D3/32

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
 IPK 7 C11D B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENDE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 646 618 A (WACKER CHEMIE GMBH) 5. April 1995 (1995-04-05) Spalte 5, Zeile 34 – Spalte 6, Zeile 46; Spalte 8, Zeile 41 – Spalte 9, Zeile 2; Beispiele 1, 5; Anspruch 1	1,8,11, 13,18
A	—	1-23
X	DE 32 42 202 A (SANDOZ AG) 1. Juni 1983 (1983-06-01) Ansprüche 1-3,14-20; Seite 7, Absatz 4 – Seite 8, Absatz 2; Seite 13, Absatz 1 – Seite 17, Absatz 2; Seite 19, Absatz 1 – Seite 20, Absatz 3; Beispiel 42	1-3,5-7, 15
A	—	1-23
	—	—/—

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipiell oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschusses der internationalen Recherche

Abeendedatum des internationalen Recherchenberichts

17. April 2000

02/05/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ainscow, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inta Jonas Altenzeichen

PCT/EP 99/09403

C.(Fortsetzung) ALB WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 42 43 272 A (HENKEL KGAA) 23. Juni 1994 (1994-06-23) seite 5, Zeilen 46-55; Seite 6, Zeile 5 – Seite 8, Zeile 60; Ansprüche 1-4	1,11,17, 18
A	—	1-23
X	DE 35 05 742 A (SANDOZ AG) 12. September 1985 (1985-09-12) Seite 10, Absatz 2; Ansprüche 1-3; Beispiele 1-3	1,2
X	WO 98 00216 A (RHONE POULENC INC) 8. Januar 1998 (1998-01-08) Anspruch 6; Beispiel 1	1,8,11, 13,18
X	US 5 080 828 A (TERAE NOBUYUKI) 14. Januar 1992 (1992-01-14) Beispiele 1-8	1,8,11, 13,18
X	EP 0 812 608 A (BAYER AG) 17. Dezember 1997 (1997-12-17) Beispiele 1-16	1
X	EP 0 097 867 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 11. Januar 1984 (1984-01-11) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. nationale Aktenzeichen

PCT/EP 99/09403

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0646618 A	05-04-1995	DE	4328917 A	02-03-1995
		AT	146500 T	15-01-1997
		BR	9403341 A	11-04-1995
		CA	2129911 A	28-02-1995
		CN	1106844 A	16-08-1995
		CZ	9402070 A	15-03-1995
		DE	59401324 D	30-01-1997
		ES	2095116 T	01-02-1997
		HU	69319 A	28-09-1995
		JP	2591912 B	19-03-1997
		JP	7097455 A	11-04-1995
		PL	304803 A	06-03-1995
		US	5712343 A	27-01-1998
DE 3242202 A	01-06-1983	BR	8206812 A	04-10-1983
		CH	665743 A	15-06-1988
		FR	2516807 A	27-05-1983
		GB	2112767 A,B	27-07-1983
		HK	98585 A	13-12-1985
		IT	1189426 B	04-02-1988
		JP	1705664 C	27-10-1992
		JP	3069562 B	01-11-1991
		JP	58137408 A	15-08-1983
		MY	13388 A	31-12-1988
		ZA	8208697 A	27-06-1984
DE 4243272 A	23-06-1994	WO	9414877 A	07-07-1994
DE 3505742 A	12-09-1985	CH	673190 A,B	28-02-1990
		FR	2560527 A	06-09-1985
		GB	2155004 A,B	18-09-1985
		IT	1199953 B	05-01-1989
		JP	1864322 C	08-08-1994
		JP	5073441 B	14-10-1993
		JP	60209213 A	21-10-1985
		ZA	8501586 A	26-11-1986
WO 9800216 A	08-01-1998	AU	3270097 A	21-01-1998
US 5080828 A	14-01-1992	JP	1301757 A	05-12-1989
		JP	2115652 C	06-12-1995
		JP	7107134 B	15-11-1995
EP 0812608 A	17-12-1997	DE	19623409 C	12-02-1998
		JP	10071302 A	17-03-1998
EP 0097867 A	11-01-1984	DE	3224135 A	29-12-1983